

Verfahren zur Herstellung copolymerer Polyacrylat-Haftklebmassen, damit erhaltene Nitroxid-modifizierte Polyacrylate und Kamm-Blockpolymere

Publication number: DE10212831

Publication date: 2003-10-02

Inventor: HUSEMANN MARC (DE); ZOELLNER STEPHAN (DE)

Applicant: TESA AG (DE)

Classification:

- international: C08F4/00; C08F220/12; C08F220/36; C08F265/00;
C08F293/00; C09J7/02; C09J151/00; C09J153/00;
C08F4/00; C08F220/00; C08F265/00; C08F293/00;
C09J7/02; C09J151/00; C09J153/00; (IPC1-7):
C09J133/08; C08F220/36; C09J7/04; C09J151/06;
C09J153/00

- european: C08F220/12; C08F220/36; C08F265/00; C08F293/00B;
C09J7/02F2D; C09J7/02F2F; C09J151/00B;
C09J153/00

Application number: DE20021012831 20020322

Priority number(s): DE20021012831 20020322

Also published as:



WO03080689 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE10212831

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

Offenlegungsschrift
DE 102 12 831 A 1

21 Aktenzeichen: 102 12 831.6
22 Anmeldetag: 22. 3. 2002
43 Offenlegungstag: 2. 10. 2003

(51) Int. Cl.⁷:
C 09 J 133/08
 C 09 J 151/06
 C 09 J 153/00
 C 09 J 7/04
 C 08 F 220/36

DE 102 12 831 A 1

⑦1 Anmelder:
tesa AG, 20253 Hamburg, DE

(72) Erfinder:
Husemann, Marc, 22605 Hamburg, DE; Zöllner,
Stephan, 22043 Hamburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	199 42 614 A1
DE	199 09 767 A1
DE	197 04 714 A1
US	45 81 429

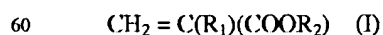
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Verfahren zur Herstellung copolymerer Polyacrylat-Haftklebmassen, damit erhaltene Nitroxid-modifizierte Polyacrylate und Kamm-Blockpolymere
- 57 Bei dem Verfahren zur Herstellung kohäsiver und adhäsiver Acrylathaftklebmassen werden Polyacrylate mit radikalbildenden funktionellen Gruppen bei erhöhten Temperaturen aktiviert und es werden in einer Nitroxid-gesteuerten Polymerisation Seitenketten mit definierter Länge aufgebaut. Durch die Kammpolymerbildung erhöht sich das Molekulargewicht des Polymers und die Glasübergangstemperatur ändert sich, wodurch Kohäsion, Adhäsion und Anfassklebrigkeit der Haftklebmasse gezielt beeinflusst werden können.

DE 102 12 831 A 1

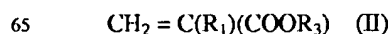
- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen. Dabei werden zunächst modifizierte Polyacrylate erhalten, die zu Kamm-Blockpolymeren weiterverarbeitbar sind. Die Erfindung umfasst auch die Verwendung der so erhaltenen Kamm-Blockpolymere zu Haftklebeartikeln.
- [0002] Polyacrylathaftklebmassen werden sehr häufig in der Automobilindustrie eingesetzt, weil sie zahlreiche Vorteile gegenüber anderen Elastomeren besitzen. Sie sind sehr stabil gegenüber UV-Licht, Sauerstoff und Ozon. Synthetische und Naturkautschukklebmassen enthalten zumeist Oxidations-empfindliche Doppelbindungen, die das Alterungsverhalten dieser Klebmassen nachteilig beeinflussen. Ein weiterer Vorteil von Polyacrylaten ist ihre Transparenz und ihre Einsatzfähigkeit in einem relativ weiten Temperaturbereich. Die große Temperaturstabilität ist besonders wichtig für Automobilanwendungen, da hier, je nach Jahreszeit oder Region, große Temperaturunterschiede auftreten können.
- [0003] Polyacrylathaftklebmassen werden in der Regel in Lösung durch eine freie radikalische Polymerisation hergestellt. Anschließend werden sie in Lösung über einen Streichbalken auf das entsprechende Trägermaterial beschichtet und dann getrocknet. Zur Steigerung der Kohäsion wird das Polymer nochmals vernetzt. Es kann thermisch, durch UV oder durch ESH gehärtet werden. Dieser Prozeß ist relativ kostenaufwendig und ökologisch bedenklich, da das Lösemittel nicht recycelt wird.
- [0004] Zur Verbesserung wurde der Hotmelt-Prozeß entwickelt. In diesem Verfahren wird der Haftkleber in der Schmelze auf das Trägermaterial aufgetragen. Mit der Einführung dieser Technik sind aber auch Probleme verbunden. Vor der Beschichtung wird der Haftklebmasse in einem Trocknungsextruder das Lösemittel entzogen. Der Trocknungsprozeß ist mit einer relativ hohen Temperatur und Schereinwirkung verbunden, so dass besonders hochmolekulare und polare Polyacrylathaftklebmasse stark geschädigt werden. Die Copolymerisation von Styrol bewirkt hier eine deutliche Verbesserung. Polystyrolblöcke heben die Glasübergangstemperatur an, was wiederum einen kohäsionssteigernden Effekt hat. Weiterhin ist die Polarität der Polystyrolblöcke relativ gering, so daß die Fließviskosität nur in gewissen Grenzen ansteigt. Die Hotmelt-Prozeßfähigkeit bleibt somit erhalten.
- [0005] Die einfachste Methode Polystyrol in Acrylathaftklebmassen einzubauen, ist die Copolymerisation von Acrylatmonomeren mit Styrol. Da die Herstellung der Polyacrylate in den meisten Fällen über eine freie radikalische Polymerisation erfolgt [Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 1989, D. Satas 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York], treten hier Probleme auf. Styrol wirkt während der Polymerisation bremsend und reduziert somit den Umsatz. Als Konsequenz verbleiben nach Beendigung der Polymerisation einige Prozent Restmonomere, die unerwünscht sind, da sie den Recyclingprozess stören und bei Verklebungen auf der Haut zu Reizungen führen.
- [0006] Von der Firma Polymer Chemistry Innovations wurden Methacrylat-terminierte Polystyrolblöcke entwickelt und kommerzialisiert. Solche Polystyrolblöcke werden auch in nicht-haftklebenden Systemen als Weichmacher eingesetzt [U. S. Patente 3,135,717; 3,786,116; 3,832,423; 3,862,267; 4,007,311]. Aber auch in Haftklebmassen werden sie als Comonomere verwendet [U. S. Patent 5,057,366; U. S. Patent 4,554,324]. Mit dieser Technik sind einige Nachteile verbunden. Die Polystyrolblöcke müssen kostenaufwendig via einer "lebenden" anionischen Polymerisation hergestellt werden. Dieser Prozeß erfordert den vollständigen Ausschluss von Wasser und Sauerstoff. Weiterhin verläuft die Methacrylierung der Polystyrolblöcke nicht quantitativ. Polystyrol mit relativ geringem Molekulargewicht wird durch diesen Prozess in die Haftklebmasse eingetragen und kann als Gleitmittel wirken. Die Scherfestigkeit (Kohäsion) wird hierdurch beschränkt. Weiterhin ist die Reaktivität der Makromonomere durch die für Monomere recht hohe Molekülmasse herabgesetzt. Für die Polymerisation bedeutet dies, dass es recht schwierig ist, für hohe Comonomeranteile von methacrylierten (acrylierten) Polystyrol hohe Umsätze zu erzielen. Problematisch sind wiederum der hohe Restmonomeranteil und die langsame Reaktionszeit.
- [0007] Alternativ lassen sich auch Polymerblöcke (Polystyrolblöcke) in einer Polymer-analogen Reaktion mit der Acrylathaftklebmasse umsetzen [U. S. Patent 5,057,366; U. S. Patent 4,554,324]. Auch hier ist das zentrale Problem der Umsatz der Reaktion, da sich zwei Polymere an einer Verknüpfungsstelle finden müssen und durch das hohe Molekulargewicht und die große Polymerkettenlänge relativ träge sind. Weiterhin handelt es sich um einen 2-Stufen Prozess, da die Polystyrolblöcke via anionischer Polymerisation hergestellt werden. Die auftretenden Probleme sind die selben wie oben genannt.
- [0008] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, die vorgenannten Probleme zu vermeiden und insbesondere die Kohäsion einer Haftklebmasse ohne zu starke Beeinflussung der Fließviskosität steuern zu können.
- [0009] Die Aufgabe wird gelöst, indem durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat bereitgestellt wird, von dem ausgehend in gezielter radikalischer Polymerisation mit wenigstens einem weiteren Monomeren Kamm-Blockpolymere erhalten werden können, wobei die Kohäsion und gegebenenfalls die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit der Haftklebmasse in Abhängigkeit des Nitroxid-Anteils und der Seitenkettenlänge einstellbar ist.
- [0010] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Haftklebmassen ist vorzugsweise gekennzeichnet durch die radikalische Polymerisation wenigstens der folgenden Bestandteile:

(A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 1–20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-%,

(B) acrylierten oder methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_3 ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%.

[0011] Vorzugsweise enthält das Monomergemisch für die Polymerisation außerdem:

(C) Vinylverbindungen mit funktionellen Gruppen, wie Hydroxygruppen, Sulfonsäuregruppen, Estergruppen, Anhydridgruppen, Epoxygruppen, Photoinitiatoren, Amidgruppen, Aminogruppen, mit Aromaten, Heteroaromaten, Heterocyklen, Ethern, etc. mit einem Anteil von 0–30 Gew.-%,

5

[0012] Die Monomere zur Herstellung der Polyacrylathafklebmassen werden bevorzugt dermaßen gewählt, daß die resultierenden Polymere bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen als Hafklebmassen eingesetzt werden können, insbesondere derart, daß die resultierenden Polymere hafklebende Eigenschaften entsprechend des "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, New York 1989) besitzen.

10

[0013] In einer weiteren erfinderischen Auslegung wird die Comonomerzusammensetzung derart gewählt, dass sich die Hafklebmassen als Hitze-aktivierbare Hafklebmassen einsetzen lassen.

[0014] In einer sehr bevorzugten Weise werden als Monomere A Acryl- oder Methacrylmonomere eingesetzt, die aus Acryl- und Methacrylsäureester mit Alkylgruppen aus 4 bis 14 C-Atomen bestehen, bevorzugt 4 bis 9 C-Atomen umfassen. Spezifische Beispiele, ohne sich durch diese Aufzählung einschränken zu wollen, sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Pentylacrylat, n-Hexylacrylat, n-Heptylacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Behenylacrylat, und deren verzweigten Isomere, wie z. B. Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isooctylacrylat, Isooctylmethacrylat.

15

[0015] Weitere einzusetzende Verbindungsklassen sind monofunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate von überbrückten Cycloalkylalkoholen, bestehend aus zumindestens 6 C-Atomen. Die Cycloalkylalkohole können auch substituiert sein. Spezifische Beispiele sind Cyclohexylmethacrylate, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylate und 3,5-Dimethyladamantylacrylat.

20

[0016] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Monomere (C) Itaconsäure, β -Acryloyloxypropionsäure, Trichloracrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Aconitsäure, Dimethylacrylsäure oder Vinyllessigsäure, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

25

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden als Monomere (C) Vinylverbindungen, Acrylate und/oder Methacrylate eingesetzt, die polare Gruppen wie Carboxylester, Sulfon- und Phosphonsäure, Hydroxyester, Lactam und Lacton, N-substituiertes Amid, N-substituiertes Amin, Carbat-, Epoxy-, Thiol-, Alkoxy-, Cyanreste, Ether, Halogenide oder ähnliches tragen.

[0018] Moderate basische Monomere sind z. B. N,N-Dialkylsubstituierte Amide, wie z. B. N,N-Dimethylacrylamid, N,N-Dimethylmethylmethacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylactam, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, N-Methylolmethacrylamid, N-(Butoxymethyl)methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-(Etoxymethyl)acrylamid, N-Isopropylacrylamid, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

30

[0019] Weitere bevorzugte Beispiele als Monomere (C) sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Allylalkohol, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Glyceridylmethacrylat, Phenoxyethylacrylat, Phenoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, Cyanoethylmethacrylat, Cyanoethylacrylat, Glycerylmethacrylat, 6-Hydroxyhexylmethacrylat, Tetrahydrofurfurylacrylat, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

35

[0020] In einer weiteren sehr bevorzugten Vorgehensweise werden als Monomere (C) Vinylester, Vinylether, Vinylhalogenide, Vinylidenhalogenide, Vinylverbindungen mit aromatischen zyklische Verbindungen und Heterocyclen in α -Stellung eingesetzt. Auch hier seien nicht ausschließlich einige Beispiele genannt: Vinylacetat, Vinylformamid, Vinylpyridin, Ethylvinylether, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Acrylonitril.

40

[0021] Weiterhin werden in einer weiteren Vorgehensweise Photoinitiatoren mit einer copolymerisierbaren Doppelbindung als Monomere (C) eingesetzt. Als Photoinitiatoren sind Norrish-I- und -II-Photoinitiatoren geeignet. Beispiele sind z. B. Benzoinacrylat und ein acyliertes Benzophenon der Fa. UCB (Ebecryl P 36®). Im Prinzip können alle dem Fachmann bekannten Photoinitiatoren copolymerisiert werden, die das Polymer über einen Radikalmechanismus unter UV-Bestrahlung vernetzen können. Ein Überblick über mögliche einsetzbare Photoinitiatoren die mit einer Doppelbindung funktionalisiert werden können, wird in Fouassier: "Photoinitiation, Photopolymerization and Photocuring: Fundamentals and Applications", Hanser-Verlag, München 1995, gegeben. Ergänzend wird Carroy et al. in "Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks and Paints", Oldring (Hrsg.), 1994, SITA, London eingesetzt.

45

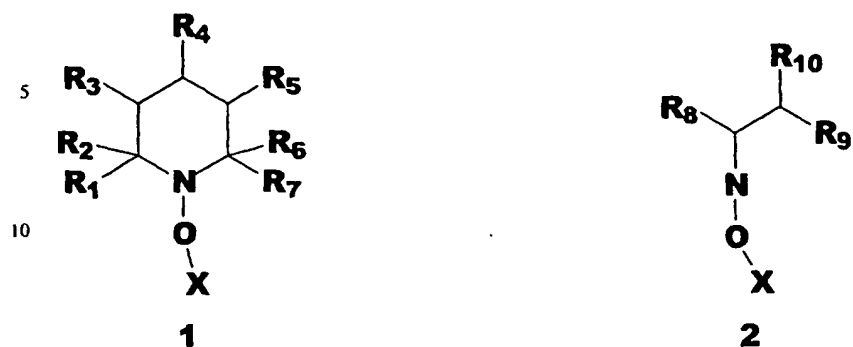
[0022] In einer weiteren bevorzugten Vorgehensweise werden zu den beschriebenen Monomeren A copolymerisierbare Verbindungen (C) hinzugesetzt, die eine hohe statische Glasübergangstemperatur besitzen. Als Komponenten eignen sich aromatische Vinylverbindungen, wie z. B. Styrol, wobei bevorzugt die aromatischen Kerne aus C₄- bis C₁₈-Bausteinen bestehen und auch Heteroatome enthalten können. Besonders bevorzugte Beispiele sind 4-Vinylpyridin, N-Vinylphthalimid, Methylstyrol, 3,4-Dimethoxystyrol, 4-Vinylbenzoesäure, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, t-Butylphenylacrylat, t-Butylphenylmethacrylat, 4-Biphenylacrylat und -methacrylat, 2-Naphthylacrylat und -methacrylat sowie Mischungen aus denjenigen Monomeren, wobei diese Aufzählung nicht abschließend ist.

55

[0023] Die Nitroxid-Derivate besitzen bevorzugt folgende Strukturen,

60

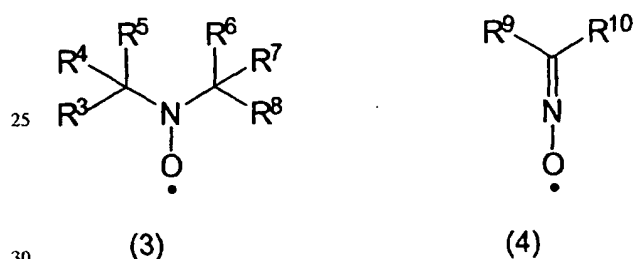
65



wobei $R_1, R_2, R_6, R_7 = \text{CH}_3$ und $R_3, R_4, R_5 = \text{H}$ und $R_8 = \text{tert.-Butyl}$, $R_9 = \text{H}$ und $R_{10} = \text{C1-C10 Alkyl}$ (linear, verzweigt, gesättigt, ungesättigt, cyclisch, Heterocyclisch, Aromatisch, Benzylisch, Ether, Silylether).

[0024] Weiterhin können zur Radikalstabilisierung aber auch folgende Nitroxide über Monomer (B) an das Poly(meth)acrylat gebunden sein und eine Graft-Polymerisation initiieren.

[0025] In günstiger Vorgehensweise Nitroxide des Typs (3) oder (4) eingesetzt:



wobei $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$ unabhängig voneinander folgende Verbindungen oder Atome bedeuten:

i) Halogenide, wie z. B. Chlor, Brom oder Iod

ii) lineare, verzweigte, cyclische und heterocyclische Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, die gesättigt, ungesättigt oder aromatisch sein können,

iii) Ester- COOR^{11} , Alkoxide- OR^{12} und/oder Phosphonate- $\text{PO}(\text{OR}^{13})_2$, wobei R^{11}, R^{12} oder R^{13} für Reste aus der Gruppe ii) stehen.

[0026] Weitere bevorzugte Verbindungen sind:

– 2,2,5,5-Tetramethyl-1-pyrrolidinyloxy (PROXYL), 3-Carbamoyl-PROXYL, 2,2-dimethyl-4,5-cyclohexyl-PROXYL, 3-oxo-PROXYL, 3-Hydroxylimine-PROXYL, 3-Aminomethyl-PROXYL, 3-Methoxy-PROXYL, 3-t-Butyl-PROXYL, 3,4-Di-t-butyl-PROXYL

– 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy pyrrolidinyloxy (TEMPO), 4-Benzoyloxy-TEMPO, 4-Methoxy-TEMPO, 4-Chloro-TEMPO, 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Oxo-TEMPO, 4-Amino-TEMPO, 2,2,6,6-Tetraethyl-1-piperidinyloxy, 2,2,6-Trimethyl-6-ethyl-1-piperidinyloxy

– N-tert.-Butyl-1-phenyl-2-methyl propyl Nitroxid

– N-tert.-Butyl-1-(2-naphtyl)-2-methyl propyl Nitroxid

– N-tert.-Butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

– N-tert.-Butyl-1-dibenzylphosphono-2,2-dimethyl propyl Nitroxid

– N-(1-Phenyl-2-methyl propyl)-1-diethylphosphono-1-methyl ethyl Nitroxid

– Di-t-Butylnitroxid

– Diphenylnitroxid

– t-Butyl-t-amyl Nitroxid

[0027] Alternativ kann auch das Nitroxid-Derivat in einer polymeranalogen Reaktion mit dem Polyacrylat (A) umgesetzt werden. Erhalten wird ein Nitroxid-funktionalisiertes Polyacrylat.

[0028] Zur Erzielung einer für Haftklebmassen bevorzugten Glasübergangstemperatur T_G der Polymere von $T_G \leq 25^\circ\text{C}$ werden entsprechend dem vorstehend gesagten die Monomere sehr bevorzugt derart ausgesucht und die mengenmäßige Zusammensetzung der Monomermischung vorteilhaft derart gewählt, daß sich nach der Fox-Gleichung (G1) (vgl. T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. 1 (1956) 123) der gewünschte T_G -Wert für das Polymer ergibt.

$$\frac{1}{T_G} = \sum_n \frac{w_n}{T_{G,n}} \quad (\text{G1})$$

[0029] Hierin repräsentiert n die Laufzahl über die eingesetzten Monomere, w_n den Massenanteil des jeweiligen Monomers n (Gew.-%) und $T_{G,n}$ die jeweilige Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus den jeweiligen Monomeren

n in K.

[0030] Zur Herstellung der Poly(meth)acrylathafklebmassen werden vorteilhaft konventionelle radikalische Polymerisationen durchgeführt. Für die radikalisch verlaufenden Polymerisationen werden bevorzugt Initiatorsysteme eingesetzt, die zusätzlich weitere radikalische Initiatoren zur Polymerisation enthalten, insbesondere thermisch zerfallende radikalbildende Azo- oder Peroxo-Initiatoren. Prinzipiell eignen sich jedoch alle für Acrylate dem Fachmann geläufigen, üblichen Initiatoren. Die Produktion von C-zentrierten Radikalen ist im Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Vol. E 19a, S. 60–147 beschrieben. Diese Methoden werden in bevorzugter Weise in Analogie angewendet. Beispiele für Radikalquellen sind Peroxide, Hydroperoxide und Azoverbindungen. Als einige nicht ausschließliche Beispiele für typische Radikalinitiatoren seien hier genannt:

Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Cumolhydroperoxid, Cyclohexanonperoxid, Di-t-butylperoxid, Azodiisobutyronitril, Cyclohexylsulfonylacetylperoxid, Diisopropylpercarbonat, t-Butylperoktoat, Benzpinacol. In einer sehr bevorzugten Auslegung wird als radikalischer Initiator 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonsäurenitril) (Vazo 88™ der Fa. DuPont) oder Azodisobutyronitril (AIBN) verwendet.

[0031] Die mittleren Molekulargewichte M_w der bei der radikalischen Polymerisation entstehenden Haftklebmassen werden sehr bevorzugt derart gewählt, daß sie in einem Bereich von 200.000 bis 4.000.000 g/mol liegen; speziell für die weitere Verwendung als Schmelzhaftkleber werden Haftklebmassen mit mittleren Molekulargewichten M_w von 400.000 bis 1.200.000 g/mol hergestellt. Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erfolgt über Größenausschlußchromatographie (GPC) oder Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI-MS).

[0032] Die Polymerisation kann in Substanz, in Gegenwart eines oder mehrerer organischer Lösungsmittel, in Gegenwart von Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser durchgeführt werden. Es wird dabei angestrebt, die verwendete Lösungsmittelmenge so gering wie möglich zu halten. Geeignete organische Lösungsmittel sind reine Alkane (z. B. Hexan, Heptan, Octan, Isooctan), aromatische Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, Toluol, Xylol), Ester (z. B. Essigsäureethylester, Essigsäurepropyl-, -butyl- oder -hexylester), halogenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Chlorbenzol), Alkanole (z. B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Ethylenglycolmonomethylether) und Ether (z. B. Diethylether, Dibutylether) oder Gemische davon. Die wäßrigen Polymerisationsreaktionen können mit einem mit Wasser mischbaren oder hydrophilen Colösungsmittel versetzt werden, um zu gewährleisten, daß das Reaktionsgemisch während des Monomerumsatzes in Form einer homogenen Phase vorliegt. Vorteilhaft verwendbare Colösungsmittel für die vorliegende Erfindung werden gewählt aus der folgenden Gruppe, bestehend aus aliphatischen Alkoholen, Glycolen, Ethern, Glycolethern, Pyrrolidinen, N-Alkylpyrrolidinonen, N-Alkylpyrrolidonen, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen, Amiden, Carbonsäuren und Salzen davon, Estern, Organosulfiden, Sulfoxiden, Sulfonen, Alkoholderivaten, Hydroxyetherderivaten, Aminoalkoholen, Ketonen und dergleichen, sowie Derivaten und Gemischen davon.

[0033] Die Polymerisationszeit beträgt – je nach Umsatz und Temperatur – zwischen 2 und 72 Stunden. Je höher die Reaktionstemperatur gewählt werden kann, das heißt, je höher die thermische Stabilität des Reaktionsgemisches ist, desto geringer kann die Reaktionsdauer gewählt werden.

[0034] Zur Initiierung der Polymerisation ist für die thermisch zerfallenden Initiatoren der Eintrag von Wärme essentiell. Die Polymerisation kann für die thermisch zerfallenden Initiatoren durch Erwärmen auf 50 bis 160°C, je nach Initiatortyp, initiiert werden.

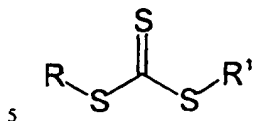
[0035] Für die Herstellung kann es auch von Vorteil sein, die Acrylathafklebmassen in Substanz zu polymerisieren. Hier eignet sich insbesondere die Präpolymerisationstechnik einzusetzen. Die Polymerisation wird mit UV-Licht initiiert, aber nur zu einem geringen Umsatz ca. 10–30% geführt. Anschließend kann dieser Polymersirup z. B. in Folien eingeschweisst werden (im einfachsten Fall Eiswürfel) und dann in Wasser zu hohem Umsatz durchpolymerisiert werden. Diese Pellets lassen sich dann als Acrylschmelzkleber einsetzen, wobei für den Aufschmelzvorgang besonders bevorzugt Folienmaterialien eingesetzt werden, die mit dem Polyacrylat kompatibel sind.

[0036] Ein anderes vorteilhaftes Herstellungsverfahren für die Poly(meth)acrylathafklebmassen ist die anionische Polymerisation. Hier werden als Reaktionsmedium bevorzugt inerte Lösungsmittel verwendet, wie z. B. aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, oder auch aromatische Kohlenwasserstoffe.

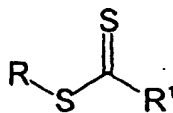
[0037] Das lebende Polymer wird in diesem Fall im allgemeinen durch die Struktur $P_L(A)-Mc$ repräsentiert, wobei Mc ein Metall der Gruppe I, wie z. B. Lithium, Natrium oder Kalium, und $P_L(A)$ ein wachsendes Polymer aus den Acrylatmonomeren ist. Die Molmasse des herzustellenden Polymers wird durch das Verhältnis von Initiatorkonzentration zu Monomerkonzentration kontrolliert. Als geeignete Polymerisationsinitiatoren eignen sich z. B. n-Propyllithium, n-Butyllithium, sec-Butyllithium, 2-Naphthyllithium, Cyclohexyllithium oder Octyllithium, wobei diese Aufzählung nicht den Anspruch auf Vollständigkeit besitzt. Ferner sind Initiatoren auf Basis von Samarium-Komplexen zur Polymerisation von Acrylaten bekannt (Macromolecules, 1995, 28, 7886) und hier einsetzbar.

[0038] Weiterhin lassen sich auch difunktionelle Initiatoren einsetzen, wie beispielsweise 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithiobutan oder 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,4-dilithioisobutan. Coinitiatoren lassen sich ebenfalls einsetzen. Geeignete Coinitiatoren sind unter anderem Lithiumhalogenide, Alkalimetallalkoxide oder Alkylaluminium-Verbindungen. In einer sehr bevorzugten Version sind die Liganden und Coinitiatoren so gewählt, daß Acrylatmonomere, wie z. B. n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, direkt polymerisiert werden können und nicht im Polymer durch eine Umesterung mit dem entsprechenden Alkohol generiert werden müssen.

[0039] Zur Herstellung von Polyacrylathafklebmassen mit einer engen Molekulargewichtsverteilung eignen sich auch kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden. Zur Polymerisation wird dann bevorzugt ein Kontrollreagenz der allgemeinen Formel eingesetzt:



(4)



(5)

10 worin R und R¹ unabhängig voneinander gewählt oder gleich sind:

- verzweigte und unverzweigte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃-bis C₁₈-Alkynylreste;
- C₁- bis C₁₈-Alkoxyreste
- 15 - durch zumindest eine OH-Gruppe oder ein Halogenatom oder einen Silylether substituierte C₁- bis C₁₈-Alkylreste; C₃- bis C₁₈-Alkenylreste; C₃- bis C₁₈-Alkynylreste;
- C₂-C₁₈-Hetero-Alkylreste mit mindestens einem O-Atom und/oder einer NR*-Gruppe in der Kohlenstoffkette, wobei R* ein beliebiger (insbesondere organischer) Rest sein kann,
- mit zumindest einer Estergruppe, Amingruppe, Carbonatgruppe, Cyanogruppe, Isocyanogruppe und/oder Epoxidgruppe und/oder mit Schwefel substituierte C₁-C₁₈-Alkylreste, C₃-C₁₈-Alkenylreste, C₃-C₁₈-Alkynylreste;
- 20 - C₃-C₁₂-Cycloalkylreste
- C₆-C₁₈-Aryl- oder Benzylreste
- Wasserstoff

25 darstellen.

[0040] Kontrollreagenzien des Typs (4) bestehen bevorzugt aus folgenden weiter eingeschränkten Verbindungen:

[0041] Halogenatome sind hierbei bevorzugt F, Cl, Br oder I, mehr bevorzugt Cl und Br. Als Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylreste in den verschiedenen Substituenten eignen sich hervorragend sowohl lineare als auch verzweigte Ketten.

[0042] Beispiele für Alkylreste, welche 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten, sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, 2-Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, t-Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl.

[0043] Beispiele für Alkenylreste mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, Isododecenyl und Oleyl.

[0044] Beispiele für Alkynyl mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Propinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, n-2-Octinyl und n-2-Octadecinyl.

[0045] Beispiele für Hydroxy-substituierte Alkylreste sind Hydroxypropyl, Hydroxybutyl oder Hydroxyhexyl.

[0046] Beispiele für Halogen-substituierte Alkylreste sind Dichlorobutyl, Monobromobutyl oder Trichlorohexyl.

[0047] Ein geeigneter C₂-C₁₈-Hetero-Alkylrest mit mindestens einem O-Atom in der Kohlenstoffkette ist beispielsweise -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₃.

[0048] Als C₃-C₁₂-Cycloalkylreste dienen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Trimethylcyclohexyl.

[0049] Als C₆-C₁₈-Arylreste dienen beispielsweise Phenyl, Naphthyl, Benzyl, 4-tert.-Butylbenzyl- oder weitere substituierte Phenyle, wie z. B. Ethyl, Toluol, Xylol, Mesitylen, Isopropylbenzol, Dichlorobenzol oder Bromtoluol.

[0050] Die vorstehenden Auflistungen dienen nur als Beispiele für die jeweiligen Verbindungsgruppen und besitzen keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

[0051] Die erzielbaren Molekulargewichte M_w liegen zwischen 200.000 und 2.000.000 g/mol, bevorzugter zwischen 600.000 und 1.000.000 g/mol.

[0052] Erhalten wird zunächst ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat, das ein wertvolles Zwischenprodukt für die Herstellung verschiedener Kammopolymere mit breit einstellbaren Eigenschaften ist.

50 [0053] In Weiterführung der Erfindung wird dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat – in einem weiteren, sich anschließenden Reaktionsschritt – wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100°C wird eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-Blockpolymer durchgeführt.

[0054] Das Verfahren kann auf verschiedene Weise geführt werden. So kann das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen werden, wodurch die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Konzentrationsschritts ausgelöst wird.

[0055] Alternativ kann das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem womöglich erforderlichen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt werden. Danach kann diese Mischung direkt in einem Hotmelt-Prozess weiterverarbeitet werden, wobei die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem gewünschten Kamm-Blockpolymer während des Hotmelt-Prozesses initiiert wird, so dass das Anpolymerisieren der Seitenketten während des Hotmeltprozesses abläuft.

60 [0056] Als weiteres Monomer wird bevorzugt Styrol verwendet. Anstelle von Styrol können auch andere Monomere in die Seitenketten an das Polyacrylatgerüst anpolymerisiert werden, insbesondere Styrol-Derivate, Acrylate oder Methacrylate oder Mischungen verschiedener Monomere.

65 [0057] In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel der Erfindung werden Styrol-Seitenblöcke anpolymerisiert. Zur Initiierung der Styrolpolymerisation wird in bevorzugter Ausführung zunächst Styrol zum Polyacrylat dosiert und anschließend auf 130°C erhitzt. Die Nitroxid-Verbindungen spalten thermisch und erzeugen Radikale entlang der Poly-

acrylatkette, die eine kontrollierte Polymerisation von Styrol durchführen. Die Polymerketten wachsen mit der selben Geschwindigkeit. Die Längen der Polystyrolpolymerketten sind variabel. Je nach Anteil der Komponente B lässt sich die Kettenlänge aus dem molaren Verhältnis der erzeugten Radikale und der molaren Menge zugefügten Styrols einstellen. Das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke liegt bevorzugt zwischen 500 und 50 000, insbesondere zwischen 4000 und 30 000 g/mol.

[0058] Durch die gebildeten Polystyrol-Seitenblöcke wird die Glasübergangstemperatur angehoben und die Kohäsion der Haftklebemasse steigt an. Es können auf Phasenseparierte System entstehen. Auf der anderen Seite lassen sich diese Haftklebmassen sehr gut im Hotmelt-Prozess verarbeiten, da die Glasübergangstemperatur durch eine relativ unpolare Komponente angehoben wurde. Acrylsäure oder Methylacrylat würden bei gleicher Glasübergangstemperatur eine bedeutend höhere Fließviskosität für die Klebemasse erzeugen. Die Herstellung der Polystyrol-haltigen Haftklebemasse kann, wie oben schon beschrieben, in zwei Stufen erfolgen. Das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat wird vorzugsweise erst im Aufkonzentrationschritt mit Styrol oder Styrolderivaten umgesetzt. Die für diesen Prozess aufgewendeten Temperaturen genügen, um die Nitroxid-gesteuerte Polymerisation zu initiieren. Die Bildung der Polystyrol-Seitenketten erfolgt somit im Extruder oder allgemein im Hotmelt-Prozess. Die durch die Erfindung ermöglichte Verfahrensführung ist daher sehr vorteilhaft, energiesparend und ökonomisch.

[0059] Neben Styrol lassen sich mit dieser Methode auch Styrolerivate als Polymerseitenblöcke von der Polyacrylat-hauptkette erzeugen. Es lassen sich auch andere Monomere, wie Methacrylate und Acrylate, gezielt von der Hauptpolymerkette kontrolliert radikalisch polymerisieren. Hierfür sollte der Fachmann die jeweils geeignetsten Nitroxid-Derivate auswählen. Diese Auswahl kann experimentell erfolgen.

[0060] Durch die Seitenketten lassen sich die klebtechnischen Eigenschaften variieren.

[0061] Die Einführung von Styrol und von Monomeren, die als Homopolymere eine höhere Glasübergangstemperatur als das Polyacrylat besitzen, in die Seitenketten führt zu einer Erhöhung des Molekulargewichts und der Glasübergangstemperatur. Insbesondere in Kombination mit einer effizienten Vernetzung wird eine höhere Kohäsion der Haftklebemasse erreicht. Dagegen bewirken Seitenketten aus Monomeren, die als Homopolymere eine niedrige Glasübergangstemperatur besitzen, eine Erhöhung der Adhäsion und/oder der Anfassklebrigkeit. Zum Beispiel kann durch Verwendung von 2-Ethylhexylacrylat die Adhäsion und die Anfassklebrigkeit zu verschiedenen Substraten verbessert werden.

[0062] Die Länge der Seitenketten lässt sich durch das molare Verhältnis aus Nitroxid und verwendetem weiteren Monomer für die Seitenketten einstellen.

[0063] Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu einer Verminderung der Alterung durch Temperatur und Schereinflüsse.

[0064] Das durch die Erfindung erhaltene Kamm-Blockpolymer ist besonders gut geeignet für die Herstellung von Haftklebeartikeln, insbesondere Haftklebebändern und Haftklebefolien, die ein- oder beidseitig mit dem haftklebenden Kammpolymer beschichtet sein können.

[0065] Zur Herstellung der Klebebänder werden die oben beschriebenen Polymere optional mit Vernetzern abgemischt: Als Vernetzer sind z. B. multifunktionelle Acrylate, Metall-Chelate oder multifunktionelle Isocyanate und Epoxide einsetzbar.

[0066] Zur Weiterentwicklung können den erfinderischen Haftklebmassen Harze beigemischt sein. Als zuzusetzende klebrigmachende Harze sind ausnahmslos alle vorbekannten und in der Literatur beschriebenen Klebharze einsetzbar. Genannt seien stellvertretend die Pinen-, Inden- und Kolophoniumharze, deren disproportionierte, hydrierte, polymerisierte, veresterte Derivate und Salze, die aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffharze, Terpenharze und Terpenphenolharze sowie C5-, C9- sowie andere Kohlenwasserstoffharze. Beliebige Kombinationen dieser und weiterer Harze können eingesetzt werden, um die Eigenschaften der resultierenden Klebmasse wunschgemäß einzustellen. Im allgemeinen lassen sich alle mit dem entsprechenden Polyacrylat kompatiblen (löslichen) Harze einsetzen, insbesondere sei verwiesen auf alle aliphatischen, aromatischen, alkylaromatischen Kohlenwasserstoffharze, Kohlenwasserstoffharze auf Basis reiner Monomere, hydrierte Kohlenwasserstoffharze, funktionelle Kohlenwasserstoffharze sowie Naturharze. Auf die Darstellung des Wissensstandes im "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology" von Donatas Satas (von Nostrand, 1989) sei ausdrücklich hingewiesen.

[0067] Weiterhin können optional Weichmacher (Plastifizierungsmittel), weitere Füllstoffe (wie z. B. Fasern, Ruß, Zinkoxid, Kreide, Voll- oder Hohlglaskugeln, Mikrokugeln aus anderen Materialien, Kieselsäure, Silikate), Keimbildner, Blähmittel, Compoundierungsmittel und/oder Alterungsschutzmittel, z. B. in Form von primären und sekundären Antioxidantien oder in Form von Lichtschutzmitteln zugesetzt sein.

[0068] Zusätzlich können Vernetzer und Promotoren zur Vernetzung beigemischt werden. Geeignete Vernetzer für die Elektronenstrahlvernetzung sind beispielsweise bi- oder multifunktionelle Acrylate. Geeignete Vernetzer sind im Stand der Technik bekannt. Als Vernetzer sind z. B. SR 610 (Fa. Sartomer), PETIA, PETA, Ebecryl 11 (Fa. UCB) und andere multifunktionelle Acrylate bzw. Methacrylate, wie z. B. SR 350 der Fa. Sartomer einsetzbar.

[0069] Die auf diese Weise abgemischten Acrylathafklebmassen werden aus Lösung oder als Hotmelt auf einen Träger (BOPP, PET, Vlies, PVC, Schaum etc.) oder Trennpapier (Glassine, HDPE, LDPE) aufgetragen und anschließend zur Kohäsionssteigerung vernetzt, wie dies grundsätzlich im Stand der Technik bestens bekannt ist. Sofern ein Vernetzer zugegeben wurde, werden die Klebmassen thermisch, mit UV-Licht oder mit ionisierender Strahlung vernetzt wie ebenfalls bekannt und in der Literatur beschrieben.

[0070] Typische ES-Bestrahlungsvorrichtungen, die zum Einsatz kommen können, sind Linearkathodensysteme, Scannersysteme bzw. Segmentkathodensysteme, sofern es sich um Elektronenstrahlbeschleuniger handelt. Eine ausführliche Beschreibung des Stands der Technik und die wichtigsten Verfahrensparameter findet man bei Skelthorne, Electron Beam Processing, in Chemistry and Technology of UV and EB formulation for Coatings, Inks and Paints, Vol. 1, 1991, SITA, London. Die typischen Beschleunigungsspannungen liegen im Bereich zwischen 50 kV und 500 kV, vorzugsweise 80 kV und 300 kV. Die angewandten Streudosen bewegen sich zwischen 5 bis 150 kGy, insbesondere zwischen 20 und 100 kGy.

[0071] Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher beschrieben, die die Erfindung illustrieren sol-

Tabelle 1

Beispiel	AS [%]	2-EHA [%]	MA [%]	A [%]	B [%]
1	8	86.5	5	0.5	0
2	4	90.25	5	0.75	0
3	6.5	83.5	8	2	0
4	6	87.85	6	0.15	0
5	6	88	4	0	2
6	7	82	10	0	1

[0077] Um den Effekt der Polystyrol-Seitenketten herauszuarbeiten, wurden zunächst die Beispiele aus Lösung auf eine mit einem Primer versehenden Polyesterfolie mit 50 g/m² aufgetragen und bei 50°C getrocknet. Anschließend härtete man die Muster mit ESH und prüfte klebtechnisch aus. Zur Beurteilung wurde der Schertest bei Raumtemperatur (Kohäsion) und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt:

Tabelle 2

Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl Sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1	30	4.5	4350
2	30	4.7	1265

3	25	4.2	2365
4	30	4.5	2680
5	30	4.6	2575
6	30	3.9	5655

Masseauftrag: 50 g/m²

[0078] Die klebtechnische Ausprüfung zeigte, dass die Beispiele 1–6 noch nicht eine optimale Kohäsion aufweisen. Die für eine kohäsive Klebmasse geforderte Marke von größer 10 000 Minuten wurde in keinem Fall erreicht. Keine großen Variationen zeigte die Klebkraft auf Stahl. Die Werte schwanken von etwa 4 bis 4.7 N/cm.

[0079] Im direkten Vergleich wurden nun die Seitenblock-modifizierten Haftklebmassen hergestellt. Die Beispiele 1–4 wurden mit jeweils unterschiedlichen Mengen Styrol umgesetzt. Die Beispiele 5 und 6 wurden mit n-Butylacrylat umgesetzt, um die Adhäsion (Klebkraft auf Stahl) zu erhöhen. Die eingesetzte Menge an Comonomer A oder B gibt die im Polymer enthaltenden Molmengen der bei hohen Temperaturen entlang der Polymerkette entstehenden Radikale an. Durch die zudosierte Menge Styrol oder n-Butylacrylat kann das Molekulargewicht der Polymerseitenkette eingestellt werden. Die Seitenkettenmodifizierten Polyacrylate sind mit einem # gekennzeichnet und nochmals in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3

Beispiel	PS-Blöcke M_w [g/mol]	PBA-Blöcke M_w [g/mol]
1#	20000	0
2#	10000	0
3#	4000	0
4#	30000	0
5#	0	10000
6#	0	25000

[0080] Analog zu den Referenzen 1–6 wurden diese Klebmassen mit 50 g/m^2 auf einer mit einem Primer versehenen Polyesterfolie ausgestrichen und mit der identischen ESH-Dosis vernetzt. Zur Beurteilung dieser Klebmassen wurden wiederum die Scherstandzeiten bei Raumtemperatur und die Klebkraft auf Stahl herangezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgelistet:

Tabelle 4

Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1#	30	3.8	+10000
2#	30	3.6	+10000
3#	25	3.8	+10000
4#	30	3.9	+10000
5#	30	5.4	1250
6#	30	5.8	1470

Masseauftrag: 50 g/m^2

[0081] Der Vergleich der Beispiele 1#–4# mit den Referenzbeispielen 1–4 zeigt, dass die Kohäsion der Klebmassen durch die Modifizierung mit Polystyrolblöcken deutlich ansteigt. Alle modifizierten Polyacrylate 1#–4# erreichten Scherstandzeiten größer 10000 Minuten bei Raumtemperatur. Durch die angestiegene Kohäsion nahm die Adhäsion etwas ab. Die Beispiele 5# und 6# zeigen dagegen eine bessere Adhäsion auf Stahl. Durch die Polybutylacrylat-Seitenketten sinkt die Glasübergangstemperatur der Haftklebmasse ab und die Massen zeigen ein besseres Aufliessverhalten. Die Klebkraft auf Stahl steigt um etwa 1 (Beispiel 5)–1.5 N/cm (Beispiel 6). Dagegen verringert sich die Scherfestigkeit. Dennoch geht die Scherfestigkeit nicht vollständig verloren, da durch die Seitenketten nochmals das Gesamtmolekulargewicht angehoben, was wiederum die Kohäsion der Klebmasse fördert.

[0082] Um die Hotmeltfähigkeit dieses Prozesses zu untersuchen wurde eine Umsetzung in einem Messknetter bei konstanter Temperatur durchgeführt. Für dieses Experiment setzte man wiederum die Polyacrylatklebmasse Beispiel 1 ein. Zunächst wurde Beispiel 1 bei 50°C und durch die Entfernung des Lösemittels in einen Acrylat-Hotmelt überführt. Zum Aufbau der Seitenketten wurde 4-Acetoxytyrol ausgewählt, wobei die Monomermenge so gewählt wurde, dass die Seitenketten ein Molekulargewicht von jeweils 20 000 g/mol erreichen. Acrylathotmelt und 4-Acetoxytyrol wurden gemischt und dann in einem Messknetter bei 125°C thermisch behandelt und geschert. Dieser Prozeß entspricht dem Aufkonzentrationsprozeß mit anschließender Förderung bis zur Beschichtungsdüse. Nach 5 h wurden die Experimente beendet. Die genauen Versuchsparameter sind im Experimentellen Teil beschrieben. Die mit Poly-4-Acetoxytyrol modifizierte Haftklebmasse 1* wurde als Hotmelt durch eine Schlitzdüse mit 50 g/m^2 auf eine mit einem Primer versehene Polyesterfolie beschichtet und anschließend mit 30 kGy ESH vernetzt. Zur Überprüfung der klebtechnischen Eigenschaften wurde wiederum ein Schertest durchgeführt und die Klebkraft auf Stahl gemessen (Tabelle 5).

Tabelle 5

Beispiel	ESH [kGy]	KK-Stahl sofort [N/cm]	SSZ RT 10 N [min]
1*	30	3.7	+10000

[0083] Analog zu den Umsetzungen aus Lösung wurde auch mit dem Hotmelt 1* eine deutliche Kohäsionssteigerung erzielt. Im Vergleich zu 1# ergeben sich aber keine großen Veränderungen. Die Klebkraft auf Stahl liegt mit 3.7 N/cm auf etwa gleichem Niveau. Ein weiterer Vorteil der mit Nitroxid-Derivaten verschenden Acrylat-Hotmelts ist die gute Alterungsbeständigkeit unter Scherung und thermischer Belastung. Intermediär auftretende Radikale, die zur Vergelung oder zum Molekular-Gewichtsabbau führen können, werden bei hohen Temperaturen von Nitroxiden abgefangen. Der Alterungsprozess wird somit deutlich verlangsamt.

[0084] Diese Erfindung ist nur in Verbindung mit bestimmten Beispielen beschrieben worden. Weitere konkrete Ausführungsbeispiele sind jedoch möglich. Z. B. sind durchaus geringe Anteile anderer Comonomere, wie Vinylacetat oder N-Vinylverbindungen in analoger Weise einsetzbar. Die grundsätzlichen Variationsmöglichkeiten für die Acrylatgrundmasse sind dem Fachmann bekannt, so dass er diese Möglichkeiten in das Konzept dieser Erfindung einbinden kann.

[0085] Die Erfindung wird nun im Detail durch die folgenden Experimente beschrieben:

Experimente

[0086] Folgende Testmethoden wurden angewendet um die klebtechnischen Eigenschaften der hergestellten Haftklebmassen zu evaluieren.

Testmethoden

Scherfestigkeit (Test A)

[0087] Ein 13 mm breiter Streifen des Klebebandes wurde auf eine glatte Stahloberfläche, die dreimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gereinigt wurde, aufgebracht. Die Auftragsfläche betrug 20 × 13 mm (Länge × Breite). Anschließend wurde mit einem 2 kg Gewicht das Klebeband viermal auf den Stahlträger gedrückt. Bei Raumtemperatur wurde ein 1 kg an dem Klebeband befestigt. Die gemessenen Scherstandzeiten sind in Minuten angegeben und entsprechen dem Mittelwert aus drei Messungen.

180°-Klebkrafttest (Test B)

[0088] Ein 20 mm breiter Streifen einer auf einer Polyester gecoateten Acrylathafklebmasse wurde auf Stahl Platten aufgebracht. Der Haftklebestreifen wurde zweimal mit einem 2 kg Gewicht auf das Substrat aufgedrückt. Das Klebeband wurde anschließend sofort mit 300 mm/min und im 180° Winkel vom Substrat abgezogen. Die Stahlplatten wurden zweimal mit Aceton und einmal mit Isopropanol gewaschen. Die Meßergebnisse sind in N/cm angegeben und sind gemittelt aus drei Messungen. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur unter klimatisierten Bedingungen durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie GPC (Test C)

[0089] Die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes M_w und der Polydispersität PD erfolgte über die Gelpermeationschromatographie. Als Eluent wurde THF mit 0,1 Vol.-% Trifluoressigsäure eingesetzt. Die Messung erfolgte bei 25°C. Als Vorsäule wurde PSS-SDV, 5 μ , 10^3 Å, ID 8,0 mm × 50 mm verwendet. Zur Auftrennung wurden die Säulen PSS-SDV, 5 μ , 10^3 sowie 10^5 und 10^6 mit jeweils ID 8,0 mm × 300 mm eingesetzt. Die Probenkonzentration betrug 4 g/l, die Durchflußmenge 1,0 ml pro Minute. Es wurde gegen PMMA-Standards gemessen.

Herstellung der Proben

Herstellung der Monomere

(I) Herstellung von 1-(4'-Acetoxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl

[0090] Die Herstellung der Alkoxypiperidinverbindung erfolgte analog der Versuchsvorschrift aus Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 1998, 36, 2161. Die die Kupplung von TEMPO mit Acetoxystyrol wurde mit einem Jacobsen-Katalysator durchgeführt.

(II) Herstellung von 1-(4'-Hydroxyphenyl)-1-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-ethyl

[0091] Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998, 31, 1024–1031 vorgegangen. Das Alkoxyamin aus (I) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

(III) Herstellung des Alkoxyamins A 1-4'-Acrylsäureethyl-carbamidsäurephenyl)-1-(2",2",6",6"-tetramethyl-1-piperidinyl-oxy)-ethyl

- 5 [0092] Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und Alkoxyamin aus (II) unter Carbatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231–250 und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

(IV) Herstellung des Nitroxids (2,2,5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-nitroxide)

- 10 [0093] Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904–3920, 1999 vorgegangen.

(V) Herstellung von (2,2,5-Trimethyl-3-(4-acetox-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan)

- 15 [0094] Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Journal of American Chemical Society, 121, 16, 3904–3920, 1999 vorgegangen. Styrol wurde durch 4-Acetoxystyrol substituiert.

(VI) Herstellung des hydroxylierten Alkoxyamins (2,2,5-Trimethyl-3-(4-hydroxy-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan)

- 20 [0095] Es wurde analog zur Versuchsvorschrift Macromolecules, 1998, 31, 1024–1031 vorgegangen. Die Verbindung aus (V) wurde mit Ammoniumhydroxid bei 65°C hydrolysiert.

(VII) Herstellung des acylierten Nitroxids B (2,2,5-Trimethyl-3-(4-Acrylsäureethylcarbamidsäure-1-phenylethoxy)-4-phenyl-3-azahexan)

- 25 [0096] Die Acylierung der Hydroxyfunktion wurde mit Acrylsäure-(2-isocyanatoethylester) und der Verbindung aus (VI) unter Carbatbildung analog nach Satchell und Satchell, Chemical Society Reviews 1975, 4, 231–250, und den dort beschriebenen Zitaten durchgeführt.

Beispiel 1

- 30 [0097] Ein für radikalische Polymerisationen konventioneller 2 L-Glasreaktor wurde mit 32 g Acrylsäure, 346 g 2-Ethylhexylacrylat, 20 g Methylacrylat, 2 g Verbindung A und 300 g Aceton/Isopropanol (97 : 3) befüllt. Nach 45 Minuten Durchleiten mit Stickstoffgas und zweimaligen Entgasen wurde der Reaktor unter Rühren auf 58°C hochgeheizt und 0.2 g Azoisobutyronitril (AIBN) hinzugegeben. Anschließend wurde das äußere Heizbad auf 60°C erwärmt und die Reaktion konstant bei dieser Außentemperatur durchgeführt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde wiederum 0.2 g AIBN hinzugegeben. Nach 3 und 6 h wurde mit jeweils 150 g Aceton/Isopropanol Gemisch verdünnt. Die Reaktion wurde nach 22 h Reaktionszeit abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

- 40 [0098] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 765 000 g/mol.

[0099] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke). Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Beispiel 2

- 50 [0100] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 16 g Acrylsäure, 20 g Methylacrylat, 3 g Verbindung A und 361 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.

[0101] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 780 000 g/mol.

[0102] Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.

[0103] Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 3

- 55 [0104] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 26 g Acrylsäure, 32 g Methylacrylat, 8 g Verbindung A und 334 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.

60 [0105] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 812 000 g/mol.

[0106] Die Vernetzung erfolgte mit einer 25 kGy Dosis.

[0107] Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 4

- 65 [0108] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 24 g Methylacrylat, 0.6 g Verbindung A und 351.4 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.

- [0109] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 775 000 g/mol.
 [0110] Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
 [0111] Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Beispiel 5

5

- [0112] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 24 g Acrylsäure, 16 g Methylacrylat, 8 g Verbindung B und 352 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
 [0113] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 770 000 g/mol.
 [0114] Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
 [0115] Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

10

Beispiel 6

15

- [0116] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Zur Polymerisation wurden 28 g Acrylsäure, 40 g Methylacrylat, 4 g Verbindung B und 328 g 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die weiteren Lösungsmittel- und Initiator Mengen wurden beibehalten.
 [0117] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 815 000 g/mol.
 [0118] Die Vernetzung erfolgte mit einer 30 kGy Dosis.
 [0119] Zur Analyse wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

20

Beispiel 1#

- [0120] Es wurde analog Beispiel 1 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 110 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
 [0121] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 965 000 g/mol.
 [0122] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

25

30

Beispiel 2#

35

- [0123] Es wurde analog Beispiel 2 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 82 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
 [0124] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 930 000 g/mol.
 [0125] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

40

Beispiel 3#

45

- [0126] Es wurde analog Beispiel 3 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 88 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
 [0127] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 980 000 g/mol.
 [0128] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 25 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

50

55

Beispiel 4#

- [0129] Es wurde analog Beispiel 4 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 50 g Styrol hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
 [0130] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 865 000 g/mol.
 [0131] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

60

65

Beispiel 5#

- [0132] Es wurde analog Beispiel 5 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 165 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
- [0133] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 1 020 000 g/mol.
- [0134] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Beispiel 6#

- [0135] Es wurde analog Beispiel 6 vorgegangen. Nach 22 h Polymerisationszeit wurde das Lösemittel Aceton/Isopropanol abdestilliert, auf 125°C hochgeheizt und 100 ml Xylol sowie 207 g n-Butylacrylat hinzugegeben. Nach 16 h ließ man die Polymerisation auf Raumtemperatur abkühlen.
- [0136] Das mittlere Molekulargewicht M_w betrug nach GPC-Messungen 1 170 000 g/mol.
- [0137] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurde die Klebmasse mit einem Masseauftrag von 50 g/m² (bezogen auf fest) auf eine geprimerte PET-Folie aufgetragen (23 µm Dicke) und bei 135°C für 10 Minuten getrocknet. Die Muster wurden dann mit 30 kGy ESH Dosis bei einer Beschleunigungsspannung von 230 kV gehärtet. Anschließend erfolgte die klebtechnische Ausprüfung nach den Testmethoden A und B.

Durchführung des Hotmeltprozesses im Messknetner

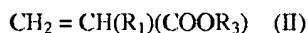
- [0138] Die Scherung und thermische Belastung der Acrylathotmelts wurde mit dem Messknetner Rheomix 610p der Fa. Haake durchgeführt. Als Antriebseinheit stand das Gerät Rheocord RC 300p zur Verfügung. Gesteuert wurde das Gerät mit der Software PolyLab System. Der Knetter wurde jeweils mit 52 g der Acrylathafklebmasse/Monomer Mischung (~80% Füllgrad) befüllt. Die Versuche wurden bei einer Knettemperatur von 130°C, einer Umdrehungszahl von 40 U/min und einer Knetzeit von 18 Stunden durchgeführt. Anschließend wurden das Muster wieder aufgelöst und das mittlere Molekulargewicht M_w via GPC bestimmt.

Beispiel 1*

- [0139] In Analogie zu Beispiel 1 wurde der Acrylathafklebmasse nach dem Abkühlen vom Lösemittel befreit und 100 g des Acrylathotmelts mit 27,5 g 4-Acetoxytolylol vermischt. 52 g dieser Mischung wurden – wie bereits vorangehend beschrieben – im Messknetner verarbeitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Molekulargewicht M_w von 975 000 g/mol gemessen.
- [0140] Zur klebtechnischen Ausprüfung wurden die Testmethoden A und B durchgeführt.

Patentansprüche

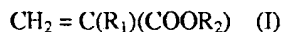
1. Verfahren zur Herstellung von copolymeren Polyacrylat-Hafklebmassen, bei welchem ein Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivate enthaltendes Monomergemisch einer radikalischen Polymerisation unterzogen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass bezogen auf das Monomergemisch 0,05 bis 25 Gew.-% an acrylierten oder methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



- eingesetzt werden, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_3 ein Nitroxid-Derivat, oder dass ein Polyacrylat mit einem Nitroxid-Derivat zu einem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat umgesetzt wird, das einem gemäß der ersten Alternative erhaltenen entspricht.

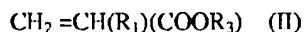
2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch radikalische Polymerisation wenigstens folgender Bestandteile:

(A) Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Derivaten gemäß der Formel



wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und $\text{R}_2 =$ eine Alkylkette mit 2–20 C-Atomen, in einem Anteil von 45 bis 99,95 Gew.-% und

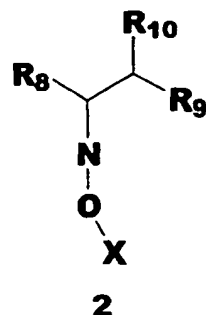
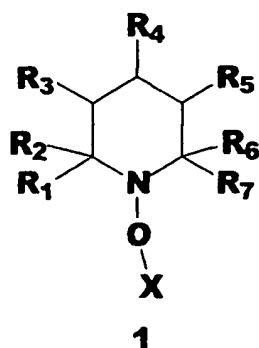
(B) acrylierten oder Methacrylierten Nitroxid-Derivaten der allgemeinen Formel



- wobei $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist und R_3 ein Nitroxid-Derivat, in einem Anteil von 0,05 bis 25 Gew.-%.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation zusätzlich mit (C) wenigstens einer Vinylverbindung mit funktionellen Gruppen oder einem Gemisch von diesen in einem Anteil von 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Monomergemisch durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Nitroxid-Derivat eine Verbindung eingesetzt wird, die durch eine der folgenden allgemeinen Formeln darstellbar ist



R_1 – R_9 = Alkyl oder Aryl oder weitere funktionelle Gruppen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylverbindung ausgewählt ist aus der Gruppe Vinylacetat, Acrylamide, mit Doppelbindung funktionalisierte Photoinitiatoren.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung erfolgt, vorzugsweise in organischen Lösungsmitteln oder Wasser oder in Gemischen aus organischen Lösungsmitteln und Wasser, wobei das Lösungsmittel bevorzugt hochsiedende Aromaten, insbesondere Toluol oder Xylol enthält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass dem Nitroxid-modifizierten Polyacrylat in einem weiteren Schritt wenigstens ein weiteres Monomer zugesetzt wird und nach Temperaturerhöhung auf wenigstens 100°C eine durch die Spaltung des Nitroxid-Derivats und Radikalbildung entlang des Polyacrylat-Gerüsts ausgelöste, Nitroxid-gesteuerte radikalische Polymerisation zu einem Kamm-Blockpolymer durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in Lösung hergestellte Nitroxid-modifizierte Polyacrylat mit dem weiteren Monomer versetzt und danach einem Aufkonzentrationsschritt unter erhöhter Temperatur unterzogen wird, wodurch die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer ausgelöst wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Nitroxid-modifizierte Polyacrylat nach einem etwaigen Aufkonzentrieren mit dem weiteren Monomer versetzt und danach in einem Hotmelt-Verfahren weiterverarbeitet wird, bei dem die radikalische Polymerisation mit dem weiteren Monomer zu dem Kamm-Blockpolymer initiiert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das weitere Monomer Styrol, ein Styrolderivat, ein Acrylat oder ein Methacrylat ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht der einzelnen Polystyrol-Blöcke auf zwischen 500 und 50 000 g/mol, vorzugsweise zwischen 4000 und 30 000 g/mol eingestellt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur der Polyacrylatmasse für die Copolymerisation mit dem weiteren Monomer auf 130°C erhöht wird.

13. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate, erhältlich mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Nitroxid-modifizierte Polyacrylate nach Anspruch 13 gekennzeichnet durch ein mittleres Molekulargewicht zwischen 500 000 und 2 000 000 g/mol (M_w), vorzugsweise zwischen 600 000 und 1 000 000 g/mol (M_w).

15. Kamm-Blockpolymer mit haftklebenden Eigenschaften, erhältlich durch Anpolymerisieren von Blöcken an ein Nitroxid-modifiziertes Polyacrylat nach Anspruch 13 oder 14 mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12.

16. Verwendung des Kamm-Blockpolymers nach Anspruch 15 für die Herstellung von Haftklebeartikeln.

17. Verwendung nach Anspruch 16 für die Herstellung von Haftklebebändern oder Folien durch ein- oder beidseitige Beschichtung eines Trägers mit einer Haftklebemasse, die das Kamm-Blockpolymer nach Anspruch 15 enthält oder aus diesem besteht.

18. Verwendung nach Anspruch 16 oder 17, wobei das Kamm-Blockpolymer vor oder während der Verarbeitung zu den Haftklebeartikeln mit Vernetzern, Harzen, Weichmachern, Füllstoffen oder sonstigen Zusatz- oder Hilfsstoffen abgemischt wurde.

- Leerseite -